

05

Большие периоды в ориентированных аморфно-кристаллических полимерах при пониженных температурах

© Б.М. Гинзбург, Н. Султанов

Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург
Таджикский национальный государственный университет, Душанбе,
Таджикистан

Поступило в Редакцию 19 июня 2000 г.

Методом малоугловой рентгенографии показано, что интенсивность малоуглового рефлекса от ориентированных аморфно-кристаллических пленок из изотактического полипропилена и полиэтилена низкой плотности уменьшается в несколько раз при охлаждении до -90°C . Уменьшение интенсивности малоуглового рефлекса сопровождается неизменностью других параметров надмолекулярной структуры: больших периодов, продольных размеров кристаллитов и аморфных участков и др. Наблюдаемые обратимые изменения интенсивности малоуглового рефлекса объясняются затягиванием (или уходом) части цепей из межфибриллярного пространства во внутрифибриллярные аморфные участки.

При изучении влияния температуры на надмолекулярную структуру полимеров в основном исследовалось изменение больших периодов d . Установлено, что повышение температуры приводит к увеличению d [1–3]. В гораздо меньшей степени исследовалось изменение интенсивности I_m малоугловых рентгеновских рефлексов, хотя наблюдалось, что с ростом температуры происходит либо увеличение I_m , либо его значение проходит через максимум [3]. Изменения I_m трактовались как результат процессов перестройки надмолекулярной структуры, связанных либо с поверхностным плавлением кристаллитов (уменьшение I_m), либо с дополнительной кристаллизацией (увеличение I_m). Считалось при этом, что при температурах, значительно более низких, чем температура отжига, никаких изменений надмолекулярной структуры вообще не происходит [3]. Полученные нами результаты опровергают эту точку зрения.

Цель данной работы состояла в рентгенографическом обнаружении и изучении обратимых изменений надмолекулярной структуры ориентированных аморфно-кристаллических полимеров при пониженных температурах, гораздо более низких, чем температура предшествовавшего отжига.

Материалы и методика исследований. Высокоориентированные пленки из промышленного изотактического полипропилена марки Моплен растягивали на 400% при 120°C, а затем отжигали в свободном состоянии при 150°C в течение 1 h.

Высокоориентированные пленки из полиэтилена низкой плотности промышленного производства (со средневязкостной молекулярной массой $M = 25 \cdot 10^3$) получали одноосным растяжением на 350% при 85°C и далее либо непосредственно исследовали, либо предварительно отжигали при 100°C в течение 1 h в фиксированном состоянии.

Съемку фоторентгенограмм образцов в свободном состоянии проводили в лабораторных камерах. Измерения малоуглового рассеяния рентгеновских лучей проводили на установке КРМ-1, а большеуглового рассеяния — на дифрактометре ДРОН-2.0 ("Буревестник", С.-Петербург). Во всех случаях использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение, фильтрованное Ni.

Результаты экспериментов и их обсуждение. На рис. 1, *a* представлена серия малоугловых дифрактограмм для образцов из изотактического полипропилена (ИПП) при понижении температуры до -90°C. Аналогичные кривые были получены при последующем нагревании: дифрактограммы менялись обратимо. Видно, что интенсивность рефлекса уменьшается более чем в 2 раза без существенного изменения его формы. Кроме того, видно, что снижение интенсивности происходит неравномерно.

Аналогичные кривые были получены для полиэтилена низкой плотности. При этом интенсивность рефлекса уменьшалась в ~ 2 раза.

Неизменность формы профиля распределения интенсивности в рефлексе подтвердилась при перестроении указанных кривых в приведенных координатах I/I_m , θ/θ_m , где I и θ — соответственно интенсивность и половина угла рассеяния, а индекс "m" означает их величину, соответствующую максимуму интенсивности в рефлексе (рис. 1, *b*). Неизменность формы рефлекса в приведенных координатах означает, что причиной наблюдающихся изменений интенсивности может быть только изменение разности плотностей кристаллических и аморфных участков, $\Delta\rho = \rho_a - \rho_b$.

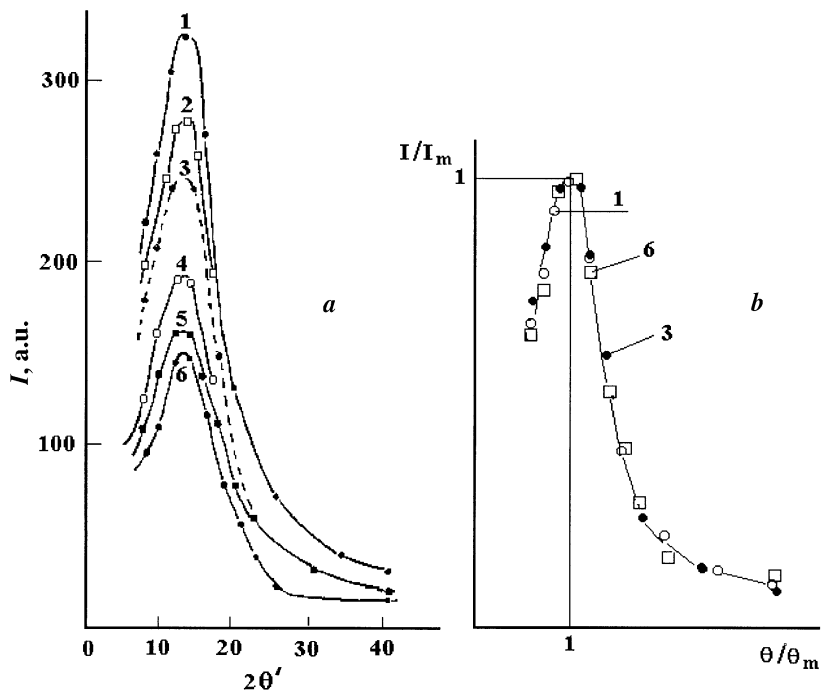


Рис. 1. Малоугловые дифрактограммы, полученные для пленок из ИПП при пониженных температурах. Изменения дифрактограмм обратимы. Малоугловые дифрактограммы: *a* — в обычных координатах: 1 — 25; 2 — 0; 3 — -20; 4 — -40; 5 — -70; 6 — -90°C; *b* — в приведенных координатах для кривых 1, 3 и 6 на рисунке *a*.

По перестроенным кривым, по методике, разработанной в работе [4], были получены структурные параметры фибрилл (см. таблицу).

Интерес при этом вызывает то обстоятельство, что при вариации температуры в указанном интервале величина большого периода, а также продольные размеры кристаллических и аморфных участков не меняются в пределах ошибок измерений. Неизменность размеров кристаллитов, определенных по распределениям интенсивности в малоугловом рефлексе, подтверждается неизменностью профилей меридианальных рефлексов в больших углах.

Параметры одномерных решеток с большими периодами для ориентированных пленок из изотактического полипропилена (ИПП) и полиэтилена (ПЭ), рассчитанные по методике, описанной в работе [4]

Полимер	Температурный интервал, °С	Большой период (БП), d (Å)	Дисперсия БП по длинам, Δ_d	Доля кристаллита в БП, a	Дисперсия длин кристаллитов, Δ_a	Доля переходной зоны в БП, t	Параметр Γ -распределения аморфных участков по длине, m
ПЭНП	-90 ÷ 25	241	0.43	0.4	0.08	0.08	2
ИПП	-90 ÷ 25	354	0.38	0.5	0.13	0	2

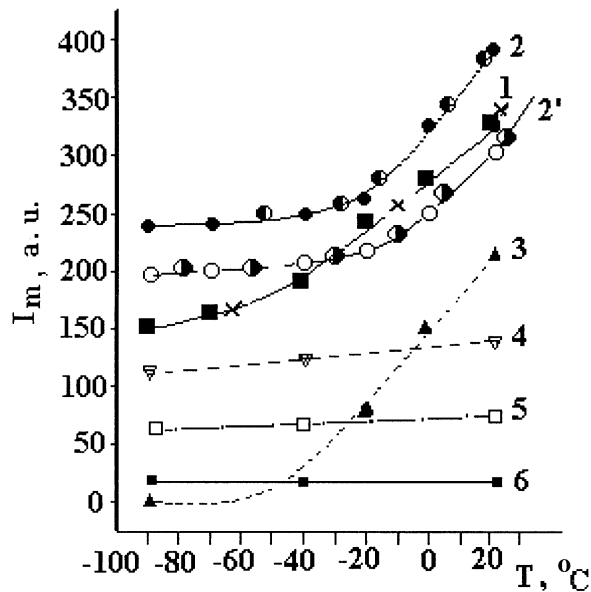


Рис. 2. Зависимости интенсивности малоуглового рефлекса в максимуме I_m от температуры: 1 — пленки из ИПП; 2 — отожженные пленки из ПЭНП; 2' — то же, без отжига. На одной и той же кривой разные значки соответствуют охлаждению до -90°C и последующему нагреванию до комнатной температуры.

Уменьшение $\Delta\rho = \rho_a - \rho_b$ при охлаждении может происходить либо за счет уменьшения плотности кристаллической решетки, либо за счет увеличения плотности аморфных участков. Уменьшение плотности кристаллической решетки при охлаждении твердых тел встречается сравнительно редко и в полимерах до сих пор не обнаруживалось. Напротив, наблюдалось уменьшение плотности кристаллической решетки при нагревании и увеличение при охлаждении [3]. Таким образом, уменьшение интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов в несколько раз можно объяснить только ростом плотности аморфных участков.

Поскольку интенсивность малоугловых рентгеновских рефлексов от полимеров пропорциональна $(\Delta\rho)^2$, а плотность аморфных участков

составляет примерно 0.9 плотности кристаллитов, несложная численная оценка показывает, что для изменения интенсивности рефлексов в 2–3 раза необходимо увеличение плотности аморфных участков на 3–5%.

Это увеличение может возникнуть за счет затягивания части цепей из межфибриллярного пространства. Обратный процесс — уход части цепей в межфибриллярное пространство при нагревании обеспечивает увеличение интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов.

На рис. 2 представлены изменения I_m в зависимости от температуры эксперимента. Можно отметить изменение хода кривой в определенном интервале температур. Для полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), ниже -40°C , интенсивность I_m почти не меняется (рис. 2, кривая 2), хотя температура стеклования полиэтилена — около -123°C . Интересно отметить, что для полиэтилена не подвергнутого отжигу, температурный ход I_m повторяется, но вся кривая смещается в сторону меньших значений I_m (рис. 2, кривая 2'). Это может означать, что область температур -40°C не зависит от конкретной надмолекулярной структуры, а определяется природой полимера.

Для изотактического полипропилена ход кривой меняется примерно в том же интервале температур -40 — -60°C (рис. 2, кривая 1), хотя его температура стеклования значительно выше ($\sim 0^\circ\text{C}$), чем у полиэтилена. Более того, после указанного интервала температур величина I_m продолжает уменьшаться.

Полученные пока немногочисленные данные показывают, что характеристические значения "пониженных" температур, найденные по данным малоугловой рентгенографии, не связаны с температурой стеклования. Можно предположить, что они связаны с торможением (при охлаждении) кооперативного движения участков многих цепей, связывающих фибриллы с межфибриллярным пространством. Таким образом, в широком интервале температур ниже температуры отжига высокоориентированных аморфно-кристаллических пленок из полиэтилена и изотактического полипропилена интенсивность малоугловых рентгеновских рефлексов может в значительных пределах обратимо меняться без заметных изменений других характеристик рентгенограмм, связанных с параметрами надмолекулярной структуры образцов — большими периодами, размерами кристаллитов и аморфных участков, их распределений по размерам и т.п. Эти изменения интенсивности можно интерпретировать как следствие изменений плотности внутри-

фибриллярных аморфных участков за счет затягивания цепей из межфибриллярного пространства при понижении температуры или ухода в межфибриллярное пространство при ее повышении. Возможность такого процесса обсуждалась на основе модели фибриллы с аморфными пучностями [5].

Для данного полимера имеется характеристическая температура T_i , по достижении которой температурный ход изменений интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов достаточно резко меняется. Область ниже T_i характеризуется замедлением изменений надмолекулярной структуры. В то же время значение T_i не связано с температурой стеклования полимеров.

Список литературы

- [1] Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968. 552 с.
- [2] Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М.: Мир, 1979. 575 с.
- [3] Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 240 с.
- [4] Ашеров Б.А., Гинзбург Б.М. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1978. Т. 20. № 4. С. 894–899.
- [5] Гинзбург Б.М., Курбанов К.Б., Бресткин Ю.В. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1749–1754.